

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-068726

(43)Date of publication of application : 11.03.1994

(51)Int.Cl. H01B 13/00
C01G 1/00
C01G 3/00
C22C 19/05
H01B 12/06

(21)Application number : 04-219965 (71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
TOKYO ELECTRIC POWER CO
INC:THE

(22)Date of filing : 19.08.1992 (72)Inventor : TAKANO SATORU
YOSHIDA NORIYUKI
FUJINO KOZO
HARA CHIKUSHI
ISHII HIDEO

(54) MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTING WIRE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high critical current density by forming an oxide high- temperature superconducting film on a Ni group alloy base material annealed at a specific high temperature. CONSTITUTION: For example, a base material made of hastelloy C of width 10mm and length 1m is annealed in a hydrogen gas flow at 800° for two hours. Mechanical and mechanochemical polishing is applied thereto. After the base material is cleaned and dried, A middle layer of YSZ (yttria stabilized zirconia) of thickness 0.4μm and a superconducting layer of TBa2Cu3O7-y of thickness 0.8-1.2μm are formed on the surface of the base material in accordance with laser application.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3278461

[Date of registration] 15.02.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998.2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-68726

(43) 公開日 平成6年(1994)3月11日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		
C 0 1 G 1/00	S			
3/00	Z A A			
C 2 2 C 19/05				
H 0 1 B 12/06	Z A A	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平4-219965	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成4年(1992)8月19日	(71) 出願人	000003687 東京電力株式会社 東京都千代田区内幸町1丁目1番3号
		(72) 発明者	高野 悟 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	葭田 典之 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電 気工業株式会社大阪製作所内
		(74) 代理人	弁理士 深見 久郎 (外3名) 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超電導線の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 高温超電導膜の形成に適した材質の基材を用いることによって、高い臨界電流密度を有する超電導線を得るための技術を提供する。

【構成】 基材上に酸化物高温超電導膜を形成してなる超電導線の製造方法において、Ni基合金からなり、かつ600℃以上の温度を用いて焼鈍された基材上に、酸化物高温超電導膜を形成する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材上に酸化物高温超電導膜を形成してなる超電導線の製造方法において、

Ni基合金からなり、かつ600℃以上の温度を用いて焼鈍された基材上に、前記酸化物高温超電導膜を形成することを特徴とする、超電導線の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ケーブル、マグネット等に使用する酸化物高温超電導線の製造方法に関し、特に、長尺基材上に酸化物高温超電導膜を形成してなる超電導線の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】液体窒素温度(77.3K)よりも高い臨界温度(T_c)を示すY系(T_c :90K)、Bi系(T_c :108K)、Tl系(T_c :125K)酸化物超電導材料の発見により、そのエネルギー分野およびエレクトロニクス分野への応用が期待されるようになった。この中で、エネルギー分野への応用を目指した酸化物高温超電導体の線材化は、この材料の発見当初から精力的に進められてきた。

【0003】この線材化について、種々の方法が検討されてきているが、その1つには、酸化物高温超電導体を金属で被覆し、線材化する方法がある。この方法では、たとえば、酸化物高温超電導体を銀シース内に充填したもののについて、伸線および圧延等の塑性加工を施した後、焼結処理して、線材が得られる。このプロセスでは、塑性加工と焼結処理の組合わせにより、銀被覆内の超電導体に高い配向性を持たせ、高い臨界電流値を実現させるようになってきた。

【0004】一方、スパッタリングや蒸着法等の気相プロセスにより、可撓性を有する長尺基材上に超電導膜を形成し、超電導線材を得る方法も検討されてきている。この方法は、特に、基材上に形成される超電導体組織を制御することによって臨界電流密度(J_c)が飛躍的に高められる可能性を有しており、線材の J_c (特に磁場中での J_c)を高める方法として期待されている。

【0005】この長尺基材に超電導体膜を形成する技術に関しては、たとえば、レーザーアブレーション法により、まず基礎として、単結晶基板上に $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ を超える高 J_c の酸化物高温超電導膜を形成する技術が確立されてきた。

【0006】しかしながら、線材として実用的な基材は多結晶材料であり、この材料上で高 J_c の超電導膜を形成させるにはさらに検討を進めていく必要がある。

【0007】本発明者らは、長尺基材上に酸化物高温超電導膜を形成してより実用的な線材を得るために、まず、より実用的な材質の基材を選択し、その基材上に高 J_c の超電導膜を形成させるための技術について検討を

行なってきた。その過程において、超電導膜を形成すべき基材の材質について検討を行なった。

【0008】本発明の目的は、高温超電導膜の形成に適した材質の基材を用いることによって、高 J_c の超電導線を得るための技術を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、超電導膜を形成するための長尺基材として、酸化物高温超電導体を基材上に形成する環境(温度および雰囲気等)において、膜形成のための表面を安定して保持できる材質のものを検討してきた。この検討において、超合金、特に、ハステロイおよびインコネル等のNi基合金が選択されてきた。そして、Ni基合金からなる基材を用いる場合、酸化物高温超電導膜の形成に先立って基材が焼鈍されていることが重要であることを見出し本発明に至った。

【0010】すなわち、本発明に従う超電導線の製造方法は、基材上に酸化物高温超電導膜を形成してなる超電導線の製造方法において、Ni基合金からなり、かつ600℃以上の温度を用いて焼鈍された基材上に、酸化物高温超電導膜を形成することを特徴とする。

【0011】本発明において基材には、上述したようにNi基合金が用いられる。Ni基合金として好ましい材料には、ハステロイおよびインコネル等の優れた耐熱性および耐酸化性を有するNi-Cr合金を挙げることができる。より具体的には、基材としてハステロイC(16.5%Cr、~2.5%Co、17%Mo、5%Fe、残部Ni)およびインコネル713C(13%Cr、~1%Co、4.5%Mo、6%Al、~2.5%Fe、残部Ni)等を用いることができる。

【0012】本発明において、基材は、通常、上記材料に塑性加工等を施し、線材として適当な形状にされたものが用いられる。

【0013】たとえば、線材として好ましいテープ状の基材等は、圧延加工を経て得られる。この圧延加工では、まず、上記材料に熱間圧延が施される。次いで、たとえば基材の厚みが数mmになると冷間圧延が施され、最終的にたとえば厚み0.05~0.2mmのテープ状基材が得られる。

【0014】本発明において、このようにして加工された基材は、超電導膜の形成に先立って必ず焼鈍される。焼鈍は、600℃以上の温度、好ましくは600~800℃の温度を用いて行なわれる。また、このような焼鈍は、真空中または水素中で行なうことが好ましい。

【0015】焼鈍された基材は、通常その表面が研磨され、超電導膜の形成に適した面が調製される。研磨工程では、通常のエメリー紙またはダイヤモンドペーパーによる面出しの後、研磨微粒粉を懸濁させた研磨剤を用いて研磨仕上げを行なうことができる。研磨微粒粉としては、 Al_2O_3 、SiC、 Cr_2O_3 およびコロイダル

シリカ等の少なくともいずれかを用いることができる。
また、研磨剤中に、過酸化水素および硝酸等を加えたものを用いてメカノケミカルポリッシュを行なうこともできる。

【0016】次いで、研磨された基材の表面に $YBa_2Cu_3O_x$ 等のY系、 $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_x$ 等のBi系、 $TlBiSr_2Ca_2Cu_3O_x$ 等のTl系等の酸化物高温超電導膜が形成される。この超電導膜を形成するにあたり、まず基材上にイットリア安定化ジルコニア(YSZ)またはMgO等からなる中間層を形成

することが好ましい。この中間層を介して酸化物高温超電導膜を形成することにより、超電導膜の結晶性を高め、高Jcの膜を形成させることができる。

【0017】これら中間層および超電導膜は、成膜速度の大きなレーザーアブレーションにより形成することが好ましいが、その他、スパッタ法およびCVD法等でも形成させることができる。

【0018】

【作用】本発明者らの実験では、上述したように圧延加工を行って得られた基材について、焼鈍を施さずにその上に酸化物高温超電導膜を形成した場合、超電導膜のJcが著しく低下(～数100A/cm²)し、甚だしいときは液体窒素温度で超電導性を示さなくなった。

【0019】これは、酸化物高温超電導膜を形成する際の基板温度が600～750℃と高いため、焼鈍を施さなかった基材がこの高温に保持されると、基材内の粒界が移動して、表面粗さが増大したり、特に粒界で窪みが生じたりすることに起因すると考えられた。このような粒界の移動により、表面組織が乱雑になった部分には、配向性の低い膜しか形成されず、このためJcが顕著に低下すると考えられた。

【0020】一方、本発明者らの実験において、600℃以上の温度を用いて焼鈍を施した基材上に超電導膜を形成した場合、上述したようにJcの著しい低減が見られず、比較的高いJcの超電導線を得ることができた。これは、焼鈍により、基材の歪みが除去されるとともに、高温に対して基材の結晶組織が調整されること等によって、超電導膜の形成に適した基材および基材表面が調製されたためであると考えられた。

【0021】

【実施例】幅10mm、長さ1mの Hastelloy C からなる基材を800℃で2時間、水素気流中において焼鈍し

たものと、このような焼鈍を全く行なわないものとをそれぞれ準備した。それぞれの基材について、通常のエメリー紙を用い、#300、#600、#1200の順に研磨した後、CLEALITE-2375(不二見研磨材工業株式会社製)を用いてメカノケミカルポリッシングを施した。

【0022】研磨した基材表面を洗浄、乾燥させた後、この基材表面上にレーザーアブレーションに従って厚さ約0.4μmのYSZ中間層、および厚さ約0.8～1.2μmの $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ 超電導層を形成した。各層の形成条件は以下の通りである。

【0023】(YSZ成膜条件)

ターゲット: 10%Y₂O₃-YBa₂Cu₃O_{7-y} (75φ)

雰囲気: O₂ 0.5mtorr

基板温度: 600℃

レーザーエネルギー密度: 3.5J/cm²

(YBa₂Cu₃O_{7-y}成膜条件)

ターゲット: YBa₂Cu₃O_{7-y} (75φ)

雰囲気: O₂ 200mtorr

基板温度: 720℃

レーザーエネルギー密度: 3J/cm²

焼鈍した基材と焼鈍しない基材とについて、それぞれ上記条件でYSZ中間層および超電導層を形成させた線材についてJcを測定した。その結果、焼鈍しない基材を用いた場合、Jcは150A/cm²であったのに対し、焼鈍した基材を用いた場合、Jcは62,000A/cm²であった。このように、基材としてNi基合金を用いる場合、超電導膜の形成に先立って行なわれる焼鈍が、高Jcの線材を得るために必要不可欠であることがわかる。

【0024】

【発明の効果】本発明によれば、焼鈍されたNi基合金からなる基材を用いることによって、酸化物高温超電導膜の形成に適した基材表面を調製することができ、その結果高Jcの超電導膜が得られる。このように、本発明は、長尺基材上に酸化物高温超電導膜を形成して高Jcの超電導線を得るための技術の1つとして重要なものである。また、本発明において用いるNi基合金は、焼鈍を行なっても高い強度を保持しているため、強度の高い超電導線を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤野 剛三

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内

(72)発明者 原 築志

東京都調布市西つつじヶ丘二丁目4番1号
東京電力株式会社技術研究所内

(72)発明者 石井 英雄

東京都調布市西つつじヶ丘二丁目4番1号

東京電力株式会社技術研究所内